

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/035512 A1

(51) 国際特許分類: C07C 37/84, 37/20, 39/16, B01D 9/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013184

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 15 日 (15.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-303001  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光  
石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一  
丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 月島機械株式会社 (TSUK-  
ISHIMA KIKAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0051 東京  
都 中央区 佃 2 丁目 1 7 番 1 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 正  
宏 (KODAMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉

県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 平野 和  
幸 (HIRANO, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉  
県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 竹上 敬三  
(TAKEGAMI, Keizou) [JP/JP]; 〒104-0051 東京都 中  
央区 佃 2 丁目 1 7 番 1 5 号 Tokyo (JP). 須田 英希  
(SUDA, Hideki) [JP/JP]; 〒104-0051 東京都 中央区 佃  
2 丁目 1 7 番 1 5 号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京  
都 港区 虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ  
門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54) 発明の名称: ビスフェノール A の製造方法

(57) Abstract: A process for producing bisphenol A which comprises crystallizing an adduct of bisphenol A with phenol from a reaction mixture comprising phenol and acetone, subjecting the resultant slurry to solid-liquid separation, and then removing the phenol from the solid matter, characterized by introducing the bisphenol A/phenol slurry solution containing a bisphenol A/phenol adduct in a crystalline state onto a horizontal endless belt filter at a reduced pressure in a stream of a heated inert gas to form a layer of the crystalline bisphenol A/phenol adduct on the filter, separating the mother liquor from the adduct layer through the filter to regulate the liquid content in the adduct layer to 30 wt.% or lower, and then allowing the adduct layer to separate from the filter by its own weight. By the process, crystals of a bisphenol A/phenol adduct can be stably and continuously separated from the mother liquor and the crystals having a high purity can be efficiently recovered.

(57) 要約: フェノールとアセトンの反応混合物からビスフェノール A とフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノール A の製造方法であって、ビスフェノール A とフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノール A のフェノールスラリー溶液を、減圧下、加温した不活性ガス気流中で水平無端ベルトフィルター上に導入することにより、該フィルター上に結晶状態のビスフェノール A とフェノールとの付加物層を形成させ、フィルターを介して該付加物層に含まれる母液を分離することにより、付加物層の含液率を 30 重量%以下とした後、付加物層をフィルター上から自重により分離することを特徴とする。本発明の製造方法によれば、ビスフェノール A とフェノールとの付加物の結晶を母液から安定して連続的に分離することができ、高純度の結晶を効率良く回収することができる。

WO 2004/035512 A1

## 明 細 書

## ビスフェノールAの製造方法

技術分野

本発明は、ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕の製造方法に関し、詳しくは該製造方法におけるビスフェノールAとフェノールとの付加物の分離方法に関するものである。

背景技術

ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。

反応混合物からビスフェノールAを取出す方法としては、反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法や、反応混合物からアセトン、水等を除去した後の液状混合物を濃縮・冷却することでビスフェノールAとフェノールとの付加物を析出させ分離する方法が知られている。

前者の反応混合物から直接に粗結晶状で分離する方法ではビスフェノールAが微結晶質で何回も洗浄する必要がある、ロスが多い等の欠点がある。

このため現状では、後者のビスフェノールAとフェノールとの付加物を析出させ分離する方法が主流である。この場合、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、濾過や遠心分離機を用いる公知の固液分離法により、母液からの結晶の分離が行なわれている（例えば、特開昭57-77637号公報、特開平5-331088号公報、特開昭63-275539号公報、特開平6-306002号公報参照）。

上記の固液分離法において、濾過法による分離では吸引式ベルトフィルタ

一、トレイフィルター、ドラムフィルターなどが使用出来るが（例えば、特開平 7-25798 号公報、第 3 頁 [0011] 参照）、その際に濾材の目開きによるロスを防いだり高純度化のために、大きな結晶とし、表面積を小さくする必要がある（例えば、特開平 5-331088 号公報参照）。

このような濾過法による分離では含液率が高く、結晶間に含まれる母液等が充分除かれ難く、更に、大きな結晶内に母液を噛み込む危険性もあり、それを防ぐために結晶を小さくすると、結晶層中を母液が通り難くなったり、濾材の目詰まりが起こり、処理効率の著しい低下を来す。

遠心分離機を使用する方法は結晶間にある含液量を下げ、より乾燥した付加体を得る上では好ましいが、遠心負荷がかかるため、結晶の破碎などが起こり母液や洗浄液等の置換効率が濾過法に比べて悪くなる。従って大量の製品を処理する際に、純度を上げるために一般的には複数個の機器を用いて洗浄を繰返すことが必須で、機器数の増加や運転時間の延長をもたらし、経済的に好ましくない。

なお、色相に優れ、且つ高純度である高品位ビスフェノール A を得るために、ビスフェノール A とフェノールとの付加物を晶析分離後、低酸素雰囲気下で溶融し、脱フェノールする方法が知られている（例えば、特開平 5-32577 号公報、第 1 頁、特開平 5-39238 号公報、特開平 6-25044 号公報、特開平 6-25045 号公報参照）。

## 発明の開示

本発明は、以上の如き状況から、ビスフェノール A の製造方法において、反応混合物からビスフェノール A を取出す際に、ビスフェノール A とフェノールとの付加物を高純度で効率良く反応母液から回収することにある。

発明者らは、上記課題を有するビスフェノール A の製造方法について鋭意検討した結果、ビスフェノール A とフェノールとの付加物を析出させ分離する方法において、固液分離に吸引式水平無端ベルトフィルターを用い、加温した不活性ガス気流を導入して、該ベルトフィルターを特定の条件下で運転することにより、ビスフェノール A とフェノールとの付加物を連続的に安定して効率良

く、高純度で回収できることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下のビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

1. 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、

(1) ビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液を減圧下、加温した不活性ガス気流中で水平無端ベルトフィルター上に導入することにより、該フィルター上に結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させ、

(2) 該フィルターを介して該付加物層に含まれる母液を分離することにより、該付加物層の含液率を30重量%以下とし、

(3) 該付加物層を該フィルター上から自重により分離することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

2. 加温した不活性ガスが80℃以下の窒素ガスであり、該窒素ガス中の酸素濃度が5000ppm以下である上記1のビスフェノールAの製造方法。

3. 水平無端ベルトフィルターの減圧度とベルト速度を調節することにより、付加物層の含液率を30重量%以下とする上記1のビスフェノールAの製造方法。

4. 付加物層を水平無端ベルトフィルター上から自重により分離する前に洗浄液により付加物層を洗浄する上記1のビスフェノールAの製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のビスフェノールAの製造方法においては、(A) フェノールとアセトンの反応工程、(B) 副生水および未反応原料の低沸点物質除去工程、

(C) ビスフェノールAの濃縮工程、(D) 晶析・固液分離工程、(D') フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程、(E) 加熱熔融工程、(F) ビスフェノールAの脱フェノール工程および(G) 造粒工程を経てビスフェノールAが製造される。

本発明においては上記の（D）および（D'）工程の固液分離において水平無端ベルトフィルターを用い、該ベルトフィルターを特定の条件下で運転するものである。

前述の如く、色相に優れ、且つ高純度である高品位ビスフェノールAを得るために、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析分離後、低酸素雰囲気下で溶融し、脱フェノールする方法が知られている。

しかしながら、このようにビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析分離後、低酸素雰囲気下で溶融し、脱フェノールしても、ビスフェノールAとフェノールとの付加物中に含まれる酸素の影響を排除することができない。

本発明では上記の（D）および（D'）工程の固液分離において水平無端ベルトフィルターを用い、ビスフェノールAとフェノールとの付加物が結晶状態で含有するスラリー溶液に、減圧下、加温した低酸素雰囲気の不活性ガスを導入するものであり、該付加物中に含まれる酸素が有効に除去されることになるので、更に高品位のビスフェノールが得られる。

次に、ビスフェノールAの製造方法における各工程について説明する。

#### （A）反応工程

この反応工程においては、酸性触媒の存在下、過剰のフェノールとアセトンを縮合させて、ビスフェノールAを生成させる。上記酸性触媒としては、酸型イオン交換樹脂を用いることができる。この酸型イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、従来ビスフェノールAの触媒として慣用されているものを用いることができるが、特に触媒活性などの点から、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適である。

該スルホン酸型陽イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本工程においては、上記酸型イオン交換樹脂と共に、通常助触媒として、メ

ルカプタン類が併用される。このメルカプタン類は、分子内にSH基を遊離の形で有する化合物を指し、このようなものとしては、アルキルメルカプタンや、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオールなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられるが、これらの中で、アルキルメルカプタンが助触媒としての効果の点で、特に好ましい。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのメルカプタン類は、前記酸型イオン交換樹脂上に固定化させ、助触媒として機能させることもできる。

前記メルカプタン類の使用量は、一般に原料のアセトンに対して、0.1～20モル%、好ましくは、1～10モル%の範囲で選定される。

また、フェノールとアセトンとの使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量はできるだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3～30モル、好ましくは5～15モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎたり、凝固して運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要ではない。

フェノールとアセトンとの縮合反応は、回分式及び連続式のいずれであってもよいが、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンとメルカプタン類（メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合）を連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式を用いるのが有利である。この際、反応塔は1基でもよく、また2基以上を直列に配置してもよい。

が、工業的には、酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔を2基以上直列に連結し、固定床多段連続反応方式を採用するのが、特に有利である。

この固定床連続反応方式における反応条件について説明する。

まず、アセトン／フェノールモル比は、通常1／30～1／3、好ましくは1／15～1／5の範囲で選ばれる。このモル比が1／30より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、1／3より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。一方、メルカプタン類が酸型イオン交換樹脂に固定化されない場合、メルカプタン類／アセトンモル比は、通常0.1／100～20／100、好ましくは1／100～10／100の範囲で選ばれる。このモル比が0.1／100より小さい場合、反応速度やビスフェノールAの選択率の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、20／100より大きいとその量の割りには効果の向上はあまり認められない。

また、反応温度は、通常40～150℃、好ましくは60～110℃の範囲で選ばれる。該温度が40℃未満では反応速度が遅い上、反応液の粘度が極めて高く、場合により、固化するおそれがあり、150℃を超えると反応制御が困難となり、かつビスフェノールA（p，p' ー体）の選択率が低下する上、触媒の酸型イオン交換樹脂が分解又は劣化することがある。さらに、原料混合物のLHSV（液空間速度）は、通常0.2～3.0 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5～1.0 hr<sup>-1</sup>の範囲で選ばれる。

#### （B）低沸点物質除去工程

低沸点物質除去工程においては、前記の（A）工程の反応工程で得られたビスフェノールAを含む反応混合液を、実質上酸型イオン交換樹脂が含まれない状態、すなわち回分反応方式の場合は該触媒を濾過などにより除去し、固定床連続反応方式の場合は、そのままの状態での低沸点物質除去処理が施される。

この工程においては、通常、まず、蒸留塔を用いた減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンなどの低沸点物質を除去することが行われる。

この減圧蒸留は、一般に圧力6.5～80 kPa、温度70～180℃の条

件で実施される。この際、未反応フェノールが共沸し、その一部が上記低沸点物質と共に、蒸留塔の塔頂より系外へ除かれる。この蒸留においては、ビスフェノールAの熱分解を防止するために、使用する加熱源の温度は190℃以下とすることが望ましい。また、機器の材料としては、一般にSUS304、SUS316及びSUS316Lが用いられる。

#### (C) 濃縮工程

反応混合物から低沸点成分を除いた塔底液には、ビスフェノールA及びフェノールなどが含まれており、減圧蒸留によりフェノールを留去させ、ビスフェノールAを濃縮する。この濃縮条件については特に制限はないが、通常温度100～170℃程度及び圧力5～70kPaの条件で行なわれる。この温度が100℃より低いと高真空が必要となり、170℃より高いと次の晶析工程で余分の除熱が必要となるので好ましくない。濃縮液中のビスフェノールAの濃度は、好ましくは20～50重量%、より好ましくは20～40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、50重量%を超えると晶析後のスラリー移送が困難となるおそれがある。

#### (D) 晶析・固液分離工程

晶析・固液分離工程は、上記(C)工程の濃縮工程で得られた濃縮液からビスフェノールAとフェノールとの1:1付加物(以下、フェノールアダクトと称することがある。)を晶析・分離する工程である。

この工程においては、まず、上記濃縮液を40～70℃程度に冷却し、フェノールアダクトを晶析させ、スラリーとする。この際の冷却は、外部熱交換器を用いて行ってもよく、また、濃縮液に水を加え、減圧下での水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行ってもよい。この真空冷却晶析法においては、該濃縮液に、水を3～20重量%程度添加し、通常温度40～70℃、圧力4～16kPaの条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が3重量%未満では除熱能力が十分ではなく、20重量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。このような晶析操作において、晶析温度が40℃未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらす恐れがあり、70℃を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなるので好ましくな



い。

本発明では次に、晶析されたフェノールアダクトを含むスラリーを、減圧下、加温した不活性ガス気流中で水平無端ベルトフィルター（単に、ベルトフィルターとも称す）上に導入することにより、該フィルター上に結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させる。

水平無端ベルトフィルターは、多孔性のエンドレスコンベイヤーで濾布を支持して真空箱の上を走行させ、一端にスラリーを供給して濾過、ケーキ洗浄を行なうものであり、ケーキは自重により分離される。水平無端ベルトフィルターの濾布にはポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、綿布、麻布製などの多孔性シートが用いられる。

水平無端ベルトフィルターを用いることにより濾過が連続的に行なわれ、また大きな重力を掛けずに濾過を行なうことができるので有利である。

この際に、結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物の平均粒径を0.05～1mmとすることが好ましい。平均粒径が0.05mm未満であるとフェノールアダクト結晶と母液との分離が困難となり、濾材の目詰まりが起こり、処理効率の低下を来す。1mmより大きいと結晶内に母液を噛み込む危険がある。

不活性ガスとしては通常、窒素ガスが用いられ、窒素ガス中の酸素濃度が5000ppm以下、好ましくは3000ppm以下である。

ベルトフィルターを介して該付加物層に含まれる母液を分離することにより、該付加物層の含液率を30重量%以下、好ましくは2.5%以下とする。ベルトフィルターから分離する際にケーキ状で自重で自然落下するためには、該付加物層の含液率を30重量%以下とする必要があり、フィルター上に堆積した付加物の含液率は、低い方が後工程への負荷が小さくなる。

減圧下で濾過することで母液をフェノールアダクト結晶と分離することができ、該付加物層の含液率を下げることもできる。しかし、余り強く減圧にし過ぎると、場合によっては、結晶の破碎による微小化等も起こり、濾布の目詰まり等の原因となりトラブルを促進することがあるので好ましくない。好ましい減圧度は60～95kPaである。

また、該付加物層の含液率はベルトフィルターの進行速度（ベルト速度）に影響されるので、水平無端ベルトフィルターの減圧度とベルト速度を調節することにより、付加物層の含液率を30重量%以下とすることができる。

ベルトフィルター上に含液率が30重量%以下の堆積したフェノールアダクトが生成するのであれば、該付加物層の厚さは制限されないが、余り厚くすると単位面積当たりの重量が増し、装置に負担がかかるので好ましくない。

なお、ビスフェノールAとフェノールとの付加物層を水平無端ベルトフィルター上から自重により分離する前に、該付加物層に含まれている不純物や微量の酸触媒を可能な限り除去するために該付加物層に洗浄液をふりかけて洗浄することが好ましい。洗浄液としては、フェノール、水、水-フェノール混合液、またはこれらにビスフェノールAが溶解した液が使用される。

該付加物層の厚さと減圧吸引している時間はベルト速度で調節できる。ベルト速度を遅くする程堆積したフェノールアダクトはより厚くなるが、反面、より長時間減圧下に曝すことができる。

濾過の際に晶析されたフェノールアダクトを含むスラリーを保つために80℃以下とする必要があり、また、母液や洗浄液の凝固が起こる可能性があるため、フィルターを含む雰囲気温度を30～80℃、好ましくは35～50℃に保つことが重要である。

分離された母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる。

この(D)晶析・固液分離工程は、高純度の製品を得るために、複数回繰り返すことが有効である。すなわち、晶析後、固液分離によって得られたフェノールアダクトに対して、次の(D')フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程とを1回以上繰り返した後、(E)加熱溶融工程へと移る。

#### (D') フェノールアダクトの溶解、晶析・固液分離工程

(D)工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを、フェノール含有溶液を用いて溶解する。この工程において用いられるフェノール含有溶液としては特に制限はなく、例えば前記(C)工程の濃縮工程で得られた回収フェノール、(D)工程の晶析・固液分離工程で生成するフェノールアダクトの洗浄

液、本（D'）工程以降の工程で生成する、晶析したフェノールアダクトの固液分離における母液や該フェノールアダクトの洗浄液などを挙げるができる。

この工程においては、（D）工程で得られたフェノールアダクト結晶に上記フェノール含有溶液を加え、80～110℃程度に加熱し、該フェノールアダクトを加熱溶解させ、晶析操作に好ましいビスフェノールA濃度を有するビスフェノールA含有溶液を調製する。こうして調製されたビスフェノールA含有溶液は、比較的低い温度でも粘度が低くて取扱いが比較的容易であり、フィルターで濾過するのに適している。

このようにビスフェノールA含有溶液から、フェノールアダクトを晶析・固液分離し、さらに当該フェノールアダクトをフェノール含有溶液を用いて溶解したのち、（D）工程の晶析・固液分離する操作を1回以上繰り返す。

#### （E）加熱溶融工程

加熱溶融工程は、上記（D）又は（D'）工程で晶析・分離されたフェノールアダクトを加熱溶融する工程である。この工程では、フェノールアダクトを100～160℃程度に加熱・溶融して液状混合物となる。

#### （F）脱フェノール工程

脱フェノール工程は減圧蒸留によって（E）工程で加熱溶融されたフェノールアダクトからフェノールを留去し、溶融状態のビスフェノールAを回収する工程である。上記減圧蒸留は、一般に圧力1.3～13.3kPa、温度150～190℃の範囲の条件で実施される。残存フェノールは、さらにスチームストリッピングにより除去することができる。

#### （G）造粒工程

造粒工程においては、上記（G）工程で得られた溶解状態のビスフェノールAを、スプレードライヤーなどの造粒装置により、液滴にし、冷却固化して製品とする工程である。該液滴は噴霧、散布などにより形成され、窒素や空気などによって冷却される。

本発明のビスフェノールAの製造方法における特徴は、前記（D）および（D'）工程の固液分離において吸引式ベルトフィルターを用い、加温した不

活性ガス気流を導入して、該フィルターを介して母液を分離した後、フェノールアダクトを自重により分離することであり、これにより、ビスフェノールAとフェノールとの付加物を安定して連続的に効率良く、高純度で回収することができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

陽イオン交換樹脂が充填された反応器に、フェノールを  $49.7 \text{ t/hr}$ 、アセトンを  $3.7 \text{ t/hr}$  及びエチルメルカプタンを  $0.25 \text{ t/hr}$  の速度で温度を  $75^\circ\text{C}$  に維持しながら、連続的に供給した。反応混合物は、低沸点物質除去工程に送り、未反応アセトンを主とした低沸点物質を除去した。次に濃縮工程においてビスフェノールA及び未反応フェノールの一部を留去し、ビスフェノールAの濃度が30重量%となるように濃縮調整した。このビスフェノールA濃縮液に水を加え、攪拌下  $45^\circ\text{C}$  の条件で冷却晶析し、ビスフェノールAとフェノールとの付加物（アダクト）を晶析した。液温  $45^\circ\text{C}$  に保たれた該付加物のスラリー溶液を、酸素  $1200 \text{ ppm}$  を含む  $60^\circ\text{C}$  の窒素気流下でケーシング内に収められ、進行速度が  $2 \text{ m/min}$  で動いているプロピレン製濾布（大和紡績（株）製、通気度  $70 \text{ CCS}$ ）の無端水平ベルトフィルター上に注ぎ、 $55 \text{ kPa}$  の減圧下で15秒かけビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶と母液との分離した。母液から分離された該付加物結晶は厚さ  $82 \text{ mm}$  の層を形成した。付着母液を脱液した後、フェノールで約10秒間の洗浄を2回（洗浄比  $0.75$ ）実施して脱液・乾燥し、無端水平ベルトフィルターの折り返し端から自重で落し湿潤付加物を得た。該湿潤付加物の含液率を測定したところ、 $24.5$  重量%であった。母液の置換率は液体クロマトグラフィーで異性体含量から求めた結果、 $98.7\%$  であった。得られた付加物を溶融してハーゼン色数を  $175^\circ\text{C}$ 、20分の条件で測定した結果、 $\text{APHA}5$  であった。

なお、通気度の  $\text{CCS}$  は  $\text{cc/cm}^2/\text{sec}$  の略号であり、単位時間（1秒）に単位面積（ $1 \text{ cm}^2$ ）当たりの濾布を通過する空気量（ $\text{cc}$ ）を示す。

## 製造例 1

前述の (A) ~ (C) 工程によりビスフェノール A 濃縮液を連続的に製造した後、ビスフェノール A とフェノールとの付加物 (アダクト) を得た。

先ず (A) 工程において、陽イオン交換樹脂が 600 g 充填された反応器に、フェノールを 4600 g/h r、アセトンを 280 g/h r 及びエチルメルカプタンを 16 g/h r の速度で温度を 75℃ に維持しながら、連続的に供給した。反応混合物は、低沸点物質除去工程 (B) に送り、未反応アセトンを主とした低沸点物質を除去し、ビスフェノール A 及び未反応フェノールを主とした反応生成物が 4640 g/h r で得られた。次に (C) 工程において、反応生成物より、165℃、53.3 kPa (400 Torr) の条件でフェノールを一部除去して、ビスフェノール A の濃度が 30 重量% となるように濃縮調整した。このビスフェノール A 濃縮液に水を加え、攪拌下 45℃ の条件で冷却晶析し、ビスフェノール A とフェノールとの付加物 (アダクト) を晶析した。

## 参考例 1

製造例 1 で得られたビスフェノール A とフェノールとの付加物のスラリー液を酸素 1200 ppm を含む 45℃ の窒素雰囲気下、液温 45℃ で 55 kPa の減圧下、プロピレン製濾布 (大和紡績 (株) 製、通気度 70 CCS) を敷いたヌッチェに注ぎ、ビスフェノール A とフェノールとの付加物の結晶と母液とに分離した。母液から分離された該付加物結晶に洗浄フェノール (湿潤ケーキの約 0.75 倍量) を注いだ後、約 15 秒間吸引を続けた。該付加物は厚さ 64 mm のケーキ状になって、ケーキに切り込みを入れ、軽く衝撃を加えることで、該付加物のケーキを取り出した。得られた付加物の含液率を測定したところ、25.2% であった。また、母液の置換率を液体クロマトグラフィーで異性体含量から求めた結果、99.1% であった。得られた付加物を溶融してハーゼン色数を 175℃、20 分の条件で測定した結果、APHA 5 であった。

以上のようにヌッチェを用いて実施例 1 を再現できることが分かる。

## 参考例 2

参考例 1 で減圧にしたところを常圧で濾過を試みたが、フィルター上に母液

が残ったままで二層に分かれ、付加物と母液の分離ができなかった。

### 参考例 3

参考例 1 で使用したヌッチェの代わりに、内径が 1 / 2 のヌッチェを使用した他は実施例 1 と同様の方法で行なった。得られたケーキの厚さは 15 mm、ケーキの含液率は 38 重量%で、置換率は 95.5 %であった。

### 参考例 4

参考例 1 と同様の装置を用いてスラリーを減圧下で処理した後、ケーキを圧縮して含まれている母液を搾り出した。一部試料を取り出し含液率を調べたところ 15 重量%であった。その後、洗浄フェノールを注いだ後、約 15 秒間吸引を続けた。ケーキの厚さは 55 mm、ケーキの含液率は 21 重量%で、置換率は 84 %であった。

このことから、ケーキが余り硬くなると短時間では洗浄液がアダクト結晶に浸透せず、付着母液が十分に除去されないことが分かる。

### 産業上の利用の可能性

本発明のビスフェノール A の製造方法によれば、(D) および (D') 工程の固液分離において、ビスフェノール A とフェノールとの付加物の結晶を母液から安定して連続的に分離することができ、高純度の結晶を効率良く回収することができる。

従って本発明はビスフェノール A の製造装置の安定運転に寄与し、高純度のビスフェノール A を効率良く製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、

(1) ビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶状態で含有するビスフェノールAのフェノールスラリー溶液を減圧下、加温した不活性ガス気流中で水平無端ベルトフィルター上に導入することにより、該フィルター上に結晶状態のビスフェノールAとフェノールとの付加物層を形成させ、

(2) 該フィルターを介して該付加物層に含まれる母液を分離することにより、該付加物層の含液率を30重量%以下とし、

(3) 該付加物層を該フィルター上から自重により分離することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

2. 加温した不活性ガスが80℃以下の窒素ガスであり、該窒素ガス中の酸素濃度が5000ppm以下である請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。

3. 水平無端ベルトフィルターの減圧度とベルト速度を調節することにより、付加物層の含液率を30重量%以下とする請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。

4. 付加物層を水平無端ベルトフィルター上から自重により分離する前に洗浄液により付加物層を洗浄する請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/84, 37/20, 39/16, B01D9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/84, 37/20, 39/16, B01D9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 7-25798 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.),<br>27 January, 1995 (27.01.95),<br>(Family: none)                           | 1-4                   |
| A         | WO 00/15589 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.),<br>23 March, 2000 (23.03.00),<br>& EP 1114015 A1 & JP 2002-524541 A<br>& US 6130359 A | 1-4                   |
| A         | EP 926118 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.),<br>30 June, 1999 (30.06.99),<br>& JP 11-180920 A & US 6008315 A                         | 1-4                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 January, 2004 (09.01.04)Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C07C37/84, 37/20, 39/16, B01D9/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C07C37/84, 37/20, 39/16, B01D9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|----------------|--|------------------|
| A              | JP 7-25798 A (出光石油化学株式会社)<br>1995. 01. 27 (ファミリーなし)  | 1-4              |
| A              | WO 00/15589 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY)<br>2000. 03. 23 & EP 1114015 A1 & JP<br>2002-524541 A & US 6130359 A | 1-4              |
| A              | EP 926118 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY)<br>1999. 06. 30 & JP 11-180920 A<br>& US 6008315 A                     | 1-4              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443